

UNIVERSITÉ DE PARIS  
FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1922-1923

N° 8

---

RECHERCHES  
SUR LES  
CHLORO-SULFURES DE CARBONE

---

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(Pharmacie)

*Présentée et soutenue le* 1923

PAR

**GIRON Jules**

Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe

---

JURY } MM. DELÉPINE, *Président.*  
BOUGAULT, *Professeur.*  
DAMIENS, *Agrégé.*

---

PARIS  
VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

---

1923



RECHERCHES  
SUR LES  
CHLORO-SULFURES DE CARBONE



UNIVERSITÉ DE PARIS  
FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1922-1923

N° 8

---

RECHERCHES  
SUR LES  
CHLORO-SULFURES DE CARBONE

---

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris  
(Pharmacie)

*Présentée et soutenue le* 1923

PAR

**GIRON Jules**

Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe

---

JURY } MM. DELÉPINE, *Président.*  
BOUGAULT, *Professeur.*  
DAMIENS, *Agrégé.*

---

PARIS  
VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

---

1923

# Personnel de la Faculté de Pharmacie

## ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, \*, ☉ I.  
 PERROT, *Assesseur*, O. \*, ☉ I.  
 G. DURSENT, *Secrétaire*, \*, ☉ I.

## PROFESSEURS

|                                           |                                    |
|-------------------------------------------|------------------------------------|
| MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut,       |                                    |
| C. *, ☉ I.....                            | Botanique générale.                |
| VILLIERS, *, ☉ I.....                     | Chimie analytique.                 |
| H. GAUTIER, O. *, ☉ I.....                | Chimie minérale.                   |
| RADAIS, *, ☉ I.....                       | Cryptogamie et Microbiologie.      |
| BEHAL, Membre de l'Inst., C. *, ☉ I.      | Chimie organique.                  |
| PERROT, O. *, ☉ I.....                    | Histoire naturelle des Médicaments |
| COUTIERE, *, ☉ I.....                     | Zoologie.                          |
| BERTHELOT, Membre de l'Institut, ☉ I..... | Physique.                          |
| GRIMBERT, *, ☉ I.....                     | Chimie biologique.                 |
| LEBEAU, O. *, ☉ I.....                    | Pharmacie chimique.                |
| DELEPINE, *, ☉ I.....                     | Hydrologie et Hygiène.             |
| GUERBET, ☉ I.....                         | Toxicologie.                       |
| BOUGAULT, ☉ I.....                        | Pharmacie galénique.               |

*Doyens honoraires* : MM. GUIGNARD, C. \*, ☉ I. et H. GAUTIER, O. \*, ☉ I.  
*Professeur honoraire* : M. MOUREU, O. \*, ☉ I.

## CHARGÉS DE COURS

|                           |                                             |
|---------------------------|---------------------------------------------|
| MM. TASSILLY, *, ☉ I..... | Minéralogie.                                |
| MARC HONNORAT, *, ☉ I.    | Législation et Déontologie pharmaceutiques. |
| LUTZ, ☉ I.....            | Cryptogamie.                                |

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                    |                  |                     |
|--------------------|------------------|---------------------|
| MM. SOMMELET, ☉ I. | MM. GUERIN, ☉ I. | MM. LAUNOY, *, ☉ A. |
| DAMIENS, ☉ A.      | LUTZ, ☉ I.       | HERISSEY, *, ☉ I.   |
| TASSILLY, *, ☉ I.  | GORIS, *, ☉ I.   |                     |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

|                          |                                           |
|--------------------------|-------------------------------------------|
| MM. DEFACQZ, *, ☉ I..... | Chimie générale.                          |
| COUSIN, ☉ I.....         | Chimie analytique.                        |
| SOUÈGES, ☉ I.....        | Micrographie.                             |
| LEROUX, ☉ I.....         | Physique.                                 |
| DEVAL, ☉ I.....          | Microbiologie.                            |
| FRANÇOIS, ☉ I.....       | Travaux généraux de 4 <sup>e</sup> année. |

*Bibliothécaire en Chef* : M. BARRAU-DIHIGO, ☉ I.



A M. LE PROFESSEUR DELÉPINE

Pharmacien des Hôpitaux.  
Chevalier de la Légion d'Honneur.

A LA MEMOIRE DE MON PÈRE ET DE MA MÈRE

A MA FEMME

A MA FAMILLE

# RECHERCHES

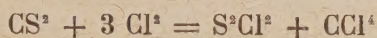
SUR LES

## CHLORO-SULFURES DE CARBONE

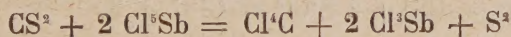
---

### INTRODUCTION

La préparation du tétrachlorure de carbone est souvent formulée :



En réalité, le sulfure de carbone pur dissout de grandes quantités de chlore sans réagir (1). Pour que la réaction précédente ait lieu, il faut chauffer au rouge (2); mais on peut la produire à plus basse température, si l'on ajoute un catalyseur de chloruration. Hoffmann (3) a préconisé le trichlorure d'antimoine qui, en se chlorant, se change en pentachlorure d'antimoine susceptible de fixer de nouveau le chlore pour le porter sur le sulfure et ainsi de suite.



C'est une réédition du procédé imaginé par Berthelot et Jungfleisch (4) pour chlorurer l'acétylène.

1. B. ARONHEIM. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. IX, p. 1788; 1876.

2. H. KOLBE. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXXV, p. 41; 1843; t. LIV, p. 146, 1845.

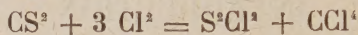
3. A.-W. HOFMANN. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXV, p. 264; 1860.

4. M. BERTHELOT et E. JUNGFLEISCH. *Ann. Chim. et Phys.* [4], t. XXVI, p. 472; 1872.

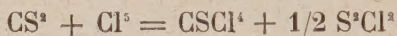
Naturellement, le chlorure d'antimoine peut être remplacé par certains autres chlorures, comme le chlorure de molybdène (1), le pentachlorure de phosphore (2).

On a indiqué de faire passer du chlore dans le sulfure de carbone contenant un peu d'iode; dans ce cas le chlore se dissout en quantité et il se forme assez de tétrachlorure pour que le procédé ait été breveté (3).

Toutefois, les choses ne sont pas aussi simples que ne l'indique l'équation :

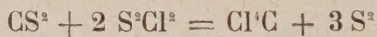


Rathke (4) et Klason (5) ont montré que le chlore agissant sur le sulfure de carbone en présence d'iode, produisait du tétrachlorosulfure de carbone  $\text{CSCl}^4$ .



Klason a pensé que cette réaction jouait un rôle dans la préparation du tétrachlorure.

Aujourd'hui, à notre connaissance, on opère de la façon suivante : on fait réagir le chlore sur le soufre pour former du chlorure de soufre et c'est ce chlorure de soufre qui décompose le sulfure de carbone en présence de fer :



Le fer joue ici un rôle catalytique primordial. Ce sont précisément des réactions de ce dernier type dont je vais m'occuper

1. B. ARONHEIM. *Loc. cit.*

2. B. RATHKE. *Zeitsch. für Chem.*, p. LVII; 1870.

3. H. MULLER et C. CRUMPS. *Chem. News*, n° 344, p. 154; 1866 ; M.-R. WEBER. *Bull. Soc. Chim.*, [2], t. VII, p. 487; 1867.

4. B. RATHKE. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVII, p. 195; 1873.

5. P. KLASON. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XX, p. 2377; 1887.

dans le présent travail. M. Delépine m'en a fourni le thème ; voici comment :

Pendant la guerre, il fut question d'utiliser les propriétés agressives d'un chlorosulfure de carbone obtenu par la réaction du chlore sur le sulfure de carbone en présence d'iode. On a vu plus haut qu'il se fait dans ces conditions du tétrachlorosulfure de carbone  $\text{CSCl}_4$  ; comme on n'avait poussé la chloruration que jusqu'à un degré assez peu avancé, on avait donc en présence du sulfure de carbone non attaqué, du tétrachlorosulfure de carbone et du chlorure de soufre. Dans ce mélange, le tétrachlorosulfure de carbone seul possédait des propriétés suffocantes et lacrymogènes. Comme d'autre part on le mit dans des récipients en fer, il arriva qu'au bout de peu de jours, il s'était séparé d'abondants cristaux de soufre et que le tétrachlorosulfure de carbone avait disparu pour se changer en produits à peu près inertes au point de vue agressif.

M. Delépine, alors chargé d'analyser des produits ainsi préparés, trouva là une mine d'observations qui n'ont pas été publiées.

Il a démontré, sans conteste, que le fer avait joué, dans ces transformations, un rôle semblable à celui qu'on lui attribue dans la synthèse industrielle.

Il pensait qu'on pourrait appliquer la généralité de cette action catalytique du fer à toutes les réactions dans lesquelles les chlorosulfures de carbone entrent en jeu, et, après m'avoir laissé puiser sans réserves dans ses documents, il m'a chargé de pousser la question plus avant.

Ceci étant, j'ai divisé mon travail en plusieurs chapitres :

Dans le premier, j'expose quelques généralités sur les chlorosulfures de carbone qui sont, au fond, assez peu familiers à la plupart des chimistes.

Puis, prenant successivement les principaux d'entre eux, j'exa-

mine dans un deuxième chapitre l'action du fer sur le dichlorosulfure  $\text{CSCl}^2$ ; dans un troisième, sur le dimère  $\text{C}^2\text{S}^2\text{Cl}^4$  du même chlorosulfure; dans un quatrième, sur le tétrachlorosulfure  $\text{CSCl}^4$ ; enfin, dans un cinquième, sur un mélange de sulfure de carbone et de tétrachlorosulfure. Cette réaction donnant naissance à du trisulfure de trichlorométhyle  $\text{S}(\text{CCl}^3)^2$ , j'ai aussi soumis ce dernier à l'action du fer, d'où sixième chapitre.

Un septième est consacré au dédoublement des produits de queue mal définis, provenant de la préparation d'un tétrachlorosulfure et qui sont censés contenir du disulfure de trichlorométhyle.

Enfin, comme les procédés de préparation, soit du chlorosulfure, soit de son dimère, sont des opérations désagréables et assez longues, je me suis demandé si l'on ne pourrait pas transformer directement par le chlore le sulfure de méthylène  $\text{CH}^2\text{S}$  en chlorosulfure. Comme ce sulfure n'existe que sous la forme trimère  $\text{CH}^2 \begin{matrix} \text{S} - \text{CH}^2 \\ \text{S} - \text{CH}^2 \end{matrix} \text{S}$ , on pouvait aussi penser obtenir un trimère du chlorosulfure et pouvoir le comparer au dimère dont la constitution ne saurait être déduite des propriétés jusqu'ici connues. On verra dans le huitième chapitre que les résultats ont été tout autres.

Je tiens à remercier M. le professeur Delépine de m'avoir donné le sujet du présent travail. Il m'a constamment guidé par ses conseils et ses notes de laboratoire ont été les plus précieux documents que j'ai eu à consulter.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Delaby, son préparateur, que j'ai toujours trouvé lorsque j'ai eu besoin d'un avis éclairé.

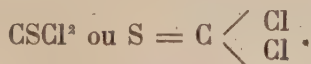
## CHAPITRE PREMIER

### GÉNÉRALITÉS SUR LES CHLOROSULFURES DE CARBONE

Les principaux chlorosulfures de carbone préparés et connus jusqu'à ce jour sont :

- 1° Le dichlorosulfure de carbone ou thiophosgène,  $\text{CSCl}_2$  ;
- 2° Le tétrachlorosulfure de carbone ou perchlorométhylmercaptan,  $\text{CSCl}_4$  ;
- 3° Le thiochlorure de sulfochlorométhyle,  $\text{CS}^2\text{Cl}^2$  ;
- 4° Le dimère du thiophosgène,  $\text{C}^2\text{S}^2\text{Cl}^4$  ;
- 5° Le sulfure de trichlorométhyle,  $\text{C}^3\text{SCl}^6$  ;
- 6° Le disulfure de trichlorométhyle,  $\text{C}^3\text{S}^2\text{Cl}^6$  ;
- 7° Le trisulfure de trichlorométhyle,  $\text{C}^3\text{S}^3\text{Cl}^6$  ;
- 8° Le chlorosulfoforme,  $\text{C}^2\text{S}^2\text{Cl}^3$ .

1° *Dichlorosulfure de carbone ou thiophosgène :*



Ce composé se présente sous l'aspect d'un liquide mobile, de couleur rouge vif, d'odeur suffocante rappelant celle du phosgène.

Dans un récent travail sur l'autoxydation des composés sulfurés, M. Delépine (1) a signalé les propriétés oxyluminescentes

1. M. DELÉPINE. *Bull. soc. chim.* [4], t. XXXI, p. 762 ; 1922.

de ce chlorosulfure. Il se décompose à l'air humide en donnant des fumées, qu'on a longtemps considérées comme dues à de l'acide chlorhydrique alors qu'elles sont produites par l'acide sulfurique résultant d'oxydations.

Le dichlorosulfure de carbone a été entrevu par Kolbe (1) qui l'a obtenu dans l'action du chlore sur le sulfure de carbone. Ce procédé n'est guère qu'un mode de formation, on l'obtient en réalité par réduction du tétrachlorosulfure au moyen de l'étain (2).

Le dichlorosulfure de carbone distille à 72°8 sous 730, soit à 74° sous 760. Sa densité est 1,5085 à 15° (3). Il est très facilement entraînable par la vapeur d'eau.

2° *Tétrachlorosulfure de carbone* (perchlorométhylmercaptan):  
 $\text{CSCl}_4$  ou  $\text{Cl-S-CCl}_3$ .

Ce corps est comme le précédent, liquide à la température ordinaire, très mobile, de couleur jaune d'or, à odeur forte, piquante et désagréable. Il attaque fortement les yeux et les organes respiratoires.

Rathke l'a obtenu à côté du dichlorosulfure dans l'action du chlore sec sur le sulfure de carbone, mais c'est Klason qui a indiqué son meilleur mode de préparation. Cet auteur recommande de traiter par un courant de chlore sec, le sulfure de carbone additionné d'une trace d'iode et soigneusement refroidi; d'arrêter l'opération lorsque le sulfure de carbone a absorbé environ cinq atomes de chlore, de traiter par l'eau et de distiller le produit à deux ou trois reprises, dans un courant de

1. H. KOLBE. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XLV, p. 45; 1843.

2. P. KLASON. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XX, p. 2376; 1877.

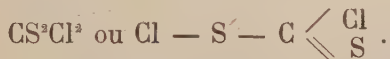
3. O. BILLETER et A. STROHL. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XXI, p. 102; 1888.

vapeur d'eau, pour détruire tout le chlorure de soufre. En soumettant enfin le produit à la distillation jusqu'à ce que le thermomètre marque 146°, on obtient comme résidu du tétrachlorosulfure de carbone. Pour l'avoir absolument pur il convient de le rectifier dans le vide.

Le tétrachlorosulfure de carbone distille à 149° à la pression atmosphérique. Il est entraînable par l'eau.

Sa densité à 0° est 1,722.

3° *Thiochlorure de sulfochlorométhyle* :



Par action du soufre sur le thiophosgène, Klason (1) a obtenu ce composé sous la forme d'un liquide huileux jaune à odeur rappelant celle des corps précédents et qui distille dans le vide à 140° (sans indication de pression).

4° *Dimère de dichlorosulfure de carbone* :  $\text{C}^2\text{S}^2\text{Cl}^4$ .

L'exposition à la lumière solaire, en vase clos, du dichlorosulfure de carbone, fournit d'après Rathke (2), le dimère bien cristallisé. Les cristaux ainsi formés sont incolores et leur odeur rappelle celle du corps monomère dont il provient.

Ils fondent à 116° lorsqu'ils sont très purs et sont également entraîlables par la vapeur d'eau.

La formule de constitution de ce corps n'est pas connue avec certitude. Dans Beilstein on indique celle qui correspond à un chloroformiate de méthyle à la fois perchloré et persulfuré :  $\text{Cl} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} - \text{C Cl} \end{array}$ .

1. P. KLASON. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XX, p. 2381; 1877.

2. B. RATHKE. *Ann. der. Chem. und Pharm.*, t. CLXVII, p. 205; 1873. — *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XXI, p. 2.539; 1888, t. XXVI, p. 600; 1893.

5° *Sulfure de trichlorométhyle* :  $C^2S^1Cl^3$  ou  $Cl^3.C-S-C.Cl^3$ .

Riche (1) n'a pu préparer que de petites quantités de sulfure de trichlorométhyle, en faisant passer un courant de chlore sur le sulfure de méthyle. C'est un liquide jaune ambré, à odeur forte et pénétrante, bouillant entre 156-160° sans décomposition à la pression ordinaire.

6° *Disulfure de trichlorométhyle* :  $C^2S^2Cl^6$  ou  $Cl^3.C-S-S-C.Cl^3$ .

La poudre d'argent enlève deux atomes de chlore à deux molécules de tétrachlorosulfure de carbone et il y a soudure des deux restes pour former une molécule de disulfure de trichlorométhyle ; ce procédé a été employé par Klason (2), mais a conduit à des rendements peu satisfaisants.

Le même auteur a pu isoler le disulfure de trichlorométhyle, comme produit intermédiaire, dans l'action du soufre sur le tétrachlorosulfure.

Le disulfure de trichlorométhyle est une huile jaune entrevue par Rathke (3), à odeur faiblement terpénique et qui distille dans le vide vers 135° (sans indication de pression).

7° *Trisulfure de trichlorométhyle* :  $C^2S^3Cl^6$  ou  $Cl^3.C-S-S-S-C.Cl^3$ .

Dans l'action du chlore sec sur le sulfure de carbone en présence d'iode, Rathke (4) a obtenu le trisulfure de trichlorométhyle à côté du tétrachlorosulfure. Il suffit, suivant l'auteur, d'arrêter la distillation du produit de la réaction vers 175°, le

1. A. RICHE. *Ann. Chim. et Phys.* [3], t. XLIII, p. 283 ; 1885.

2. P. KLASON. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XX, p. 2379 ; 1877.

3. B. RATHKE. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XXI, p. 2359 ; 1888.

4. B. RATHKE. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVII, p. 209 ; 1873.

tétrachlorosulfure étant séparé, le résidu de la distillation est traité par le bisulfite de potassium et on le laisse cristalliser.

Le trisulfure de trichlorométhyle cristallise dans l'alcool en prismes aplatis et brillants, fondant à 57°4. Il se décompose à la distillation.

8° *Chlorosulfoforme*:  $C^2S^3Cl^2$ .

Hartley (1) a séparé ce corps à l'état cristallisé, en traitant un mélange de di et trichlorure de carbone par une solution alcoolique de potasse et un courant d'hydrogène sulfuré. Après réduction du chlorure de carbone, et séparation de celui-ci au moyen de l'eau, la solution laissa comme résidu à la distillation, le composé sulfuré  $C^2S^3Cl^2$ .

Ce chlorosulfure, purifié par l'alcool et le noir animal, puis recristallisé dans l'alcool est constitué par des cristaux aiguillés, jaunes, à odeur particulière et désagréable.

Le point de fusion ne serait pas inférieur à 250°.

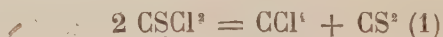
Hartley n'a pu obtenir que de très faibles quantités de ce composé dans la réaction ci-dessus décrite.

1. W.-N. HARTLEY, *Journ. of Chem. Soc.*, t. II, p. 33; 1867.

## CHAPITRE II

### DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DU DICHLOROSULFURE DE CARBONE SOUS L'INFLUENCE DU FER

Le chlorosulfure de carbone est vraiment remarquable par sa couleur, alors que le chlorure et le sulfure de carbone sont incolores, il possède une couleur rouge intense. Il est très stable, Klason a trouvé qu'il ne se décomposait que faiblement à 200° après plusieurs heures ; mais si on ajoute du chlorure d'ammonium, il se dédouble conformément à l'équation :



donnant ainsi des composés incolores.

De même, Rathke(2) a constaté que le dichlorosulfure chauffé pendant plusieurs heures en tube scellé à 100° avec du chlorure d'aluminium, donnait un mélange incolore de bisulfure et de tétrachlorure de carbone.

Parmi les réactions qu'il avait faites, M. Delépine constata que le dichlorosulfure de carbone mis en présence de fer en lames, en vase clos, se décompose partiellement après un certain temps (le contact a duré un an dans ses expériences) en sulfure de carbone et tétrachlorure de carbone. Cette conclu-

1. H. BERGREEN. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XXI, p. 337 ; 1888.

2. B. RATHKE. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XXI, p. 2539 ; 1888.

sion, ressortait de l'affaiblissement sensible de la couleur rouge du produit initial, et de l'abaissement du point d'ébullition des premières fractions. J'ai repris l'étude de cette décomposition afin de montrer qu'elle est bien réelle, que le fer mis en œuvre n'y subit aucune modification importante, et que la réaction est d'ordre catalytique.

Un tube scellé a reçu un poids connu de dichlorosulfure et des lames de fer pesées également avant l'expérience.

Les lames avaient été préalablement décapées à la lime, puis, soumises à un polissage énergique de manière à ce qu'elles présentassent des surfaces bien brillantes.

Le tout fut laissé à l'étuve à 37° pendant huit mois. Cette température peu différente de la température ordinaire, mais sensiblement supérieure, devait accélérer les phénomènes.

Le dichlorosulfure de carbone employé a été soigneusement rectifié. Le fractionnement a fourni une première fraction avant 72°, puis les suivantes comprises entre 72 et 73°, 73 et 74° et 74-75°.

La fraction passant entre 74°-75° était la plus importante. Elle donnait pour valeur de la densité à 20° 1,5103.

Malgré la constance du point d'ébullition, le produit était loin d'être d'une pureté satisfaisante ainsi qu'en témoignent les chiffres obtenus à l'analyse (1).

#### *Analyse.*

1<sup>re</sup> Dosage. — Substance 0 gr. 3094.

AgCl 0 gr. 3320. Trouvé Cl % : 66,34. Calculé : 61,739.

1. Les deux éléments : soufre et chlore, ont été déterminés au moyen d'une méthode couramment employée au laboratoire de M. Delépine (voir notamment les thèses de doctorat d'université de MM. Compin, 1919, et Eschenbrenner, 1922) et qui consista à brûler la substance à analyser avec un mélange à poids égaux de carbonate de sodium et de permanganate de potassium. Ce procédé permet d'effectuer deux dosages simultanément sur une seule prise d'essai. La difficulté

2<sup>e</sup> Dosage. — Substance 0 gr. 4168.

AgCl 0 gr. 4452. Trouvé Cl % : 66,03. Calculé : 61,739.

SO<sup>4</sup>Ba 0 gr. 3140. Trouvé S % : 23,92. Calculé : 27,826.

Il était donc possible que le dichlorosulfure renfermât du tétrachlorure de carbone inséparable à la distillation.

Afin de vérifier l'exactitude de cette hypothèse, j'ai effectué le dosage du chlore par une méthode qui donne la proportion d'halogène contenu dans le dichlorosulfure, à l'exclusion du chlore du tétrachlorure. Le procédé repose sur la remarque suivante :

Quand on fait réagir l'aniline sur le dichlorosulfure de carbone, il se forme du chlorhydrate d'aniline et de la diphenylsulfo-urée symétrique, selon l'équation :



Tout le chlore du chlorosulfure passe donc à l'état de chlorhydrate d'aniline et peut être ainsi dosé par simple titrage acidimétrique.

Le mode opératoire est le suivant : dans une ampoule, on prélève une prise d'essai voisine de 0 gr. 30 de dichlorosulfure de carbone. L'ampoule scellée est introduite avec précaution dans un flacon bouchant à l'émeri, dans lequel on a placé au préalable, 50 centimètres cubes d'eau et 1 gramme à 1 gr. 50 d'aniline fraîchement distillée. On bouche le flacon et on agite

qui s'est présentée, a été de trouver des réactifs purs ; les produits commerciaux étiquetés purs renferment souvent des traces des deux éléments à doser. En particulier, il a été vérifié par le procédé du Codex et sur plusieurs échantillons de provenance différente, que le permanganate de potassium contenait des proportions appréciables de sulfates. Le carbonate de sodium contient souvent des sulfates et des chlorures.

Ces faits regrettables pour notre industrie sont malheureusement trop fréquents.

fortement afin de briser l'ampoule. Il se dégage des fumées qui remplissent le flacon ; on débouche celui-ci lorsque les fumées ont disparu. Il suffit de titrer l'acidité avec une solution demi-normale de potasse, en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

Il est important de faire remarquer que, d'après l'équation écrite plus haut, les proportions de chlorosulfure et d'aniline sont entre elles comme 1 et 3,32 ; on en tiendra compte pour qu'il y ait toujours, par rapport à la prise d'essai, un petit excès de la base.

#### *Analyse.*

1<sup>re</sup> Dosage. — Substance 0 gr. 400. KOH N/2 : 10 c.c. 4.

Chlore  $\%$ . Trouvé 46,15. Calculé : 61,74.

2<sup>e</sup> Dosage. — Substance : 0 gr. 5227 ; KOH N/2 : 13 c.c. 7.

Chlore  $\%$ . Trouvé 46,52.

Dans une troisième opération, la liqueur obtenue après réaction avec l'aniline a été filtrée et étendue à un volume donné pour effectuer deux dosages, l'un volumétrique comme précédemment, l'autre gravimétrique.

3<sup>e</sup> Dosage. — Substance 0 gr. 4875, traitée par 1 gr. 70 d'aniline, filtré après réaction et étendu à 200 centimètres cubes.

20 c.c. de liqueur nécessitent 2 c.c. 55 de KOH N. 2.

Trouvé Cl  $\%$  : 46,40.

Sur 100 c. c. de liqueur le dosage pondéral a donné :

AgCl 0 gr. 4550. Trouvé Cl  $\%$  : 46,17.

4<sup>e</sup> Dosage. — Pondéral. Substance 0,4565, traitée par 1 gr. 60 d'aniline, étendu à 100 c. c.

AgCl pour 50 c. c. : 0 gr. 4251. Cl  $\%$  : 46,11.

Il apparaît nettement que le dichlorosulfure employé n'était pas pur et renfermait du tétrachlorure de carbone non séparable à la distillation.

L'essai qualitatif suivant permet de s'en rendre compte : du dichlorosulfure, agité avec une solution étendue de soude, se décompose en donnant du carbonate, du sulfure et du chlorure alcalin ; une faible quantité du produit analysé, traité dans ces conditions, donna un résidu insoluble non décomposé, indiquant la présence de  $\text{CCl}_4$ .

*Résultats obtenus après action du fer sur le dichlorosulfure.*

Dans un matras, j'ai placé 100 grammes du liquide analysé (renfermant donc déjà du tétrachlorure mais pas de sulfure de carbone) et 25 gr. 5588 de lames de fer décapées et polies. Le matras, scellé à la lampe, fut abandonné à l'étuve à  $37^\circ$  pendant huit mois. A l'ouverture du matras, le liquide répandait encore à l'air, des fumées, indiquant que le chlorosulfure n'avait pas été entièrement décomposé, mais la couleur rouge avait pâli fortement.

La densité du liquide qui était au début 1,5103 à  $20^\circ$  était alors 1,5208 à  $14^\circ 5$ .

Les lames de fer lavées à l'alcool, essorées entre deux feuilles de papier buvard, puis séchées, n'avaient perdu que 14 milligrammes, soit 0,00014 du chlorosulfure initial.

Le chlore a été dosé sur le produit de la réaction par la méthode à l'aniline déjà décrite.

*Analyse.*

1<sup>er</sup> Dosage. — Substance 0 gr. 700. Potasse N/10 26 c. c. 4.

Chlore  $\%$ . Trouvé 13,38.

2° *Dosage.* — Substance 0 gr. 7468. Potasse N. 10 27 c. c. 4.  
Chlore  $\frac{\circ}{\circ}$ . Trouvé 13,02.

Ce premier résultat montre qu'une quantité importante de dichlorosulfure a disparu; de plus, le fractionnement à l'aide d'une bonne colonne a permis d'isoler après le troisième tour les fractions suivantes complètement incolores :

|                        |           |                               |
|------------------------|-----------|-------------------------------|
| Avant 48° . . . . .    | 4 grammes | } $D_{\frac{15}{4}} = 1,3251$ |
| De 48° à 55° . . . . . | 7 —       |                               |
| De 55° à 60° . . . . . | 7 —       |                               |
| De 60° à 68° . . . . . | 5 —       |                               |
| De 70° à 73° . . . . . | 21 —      | $D_{\frac{14}{4}} = 1,5528$   |
| De 73° à 74° . . . . . | 27 —      | $D_{\frac{14}{4}} = 1,5772$   |

La comparaison du tableau précédent, avec celui qui suit, permet de conclure qu'il s'est formé du sulfure et du tétrachlorure de carbone, aux dépens du dichlorosulfure.

|                                      | Points<br>d'ébullition | Densités<br>à 15° |
|--------------------------------------|------------------------|-------------------|
| Sulfure de carbone. . . . .          | 46°2 à 46°6            | 1,271             |
| Dichlorosulfure de carbone . . . . . | 74°                    | 1,51              |
| Tétrachlorure de carbone. . . . .    | 78°1                   | 1,60              |

La composition centésimale du dichlorosulfure est d'ailleurs la même que celle d'un mélange à parties égales des deux produits de décomposition. Gmelin dans son traité (t. IV, p. 284), faisait autrefois observer que le dichlorosulfure pourrait bien être un simple mélange de tétrachlorure et de sulfure de carbone, opinion sans valeur à présent.

J'ai dosé, en outre, le chlore dans les fractions bouillant le plus haut pour me rendre compte si la proportion de tétrachlorure de carbone avait considérablement augmenté. Les analyses suivantes effectuées par la méthode à l'aniline prouvent bien

qu'il en est ainsi. Rappelons que l'on est parti d'un produit en contenant déjà une certaine proportion et titrant en chlore de dichlorosulfure 46 % environ.

*Analyses.*

Fraction 70-73°.

1<sup>er</sup> *Dosage.* — Substance : 0 gr. 6776 ; KOH N/2 : 7 c. c. 6.  
Trouvé. Chlore % : 19,91.

2<sup>e</sup> *Dosage.* — Substance : 0 gr. 3530 ; KOH N/2 4 c. c.  
Trouvé. Chlore % : 20,01.

Fraction 73-74°.

1<sup>er</sup> *Dosage.* — Substance : 0 gr. 3300. KOH N/2 : 3 c. c. 2.  
Trouvé. Chlore % : 17,05.

2<sup>e</sup> *Dosage.* — Substance : 0 gr. 4166 ; KOH N/2 : 4 c. c.  
Trouvé. Chlore % : 17,03.

Le contact du fer a donc provoqué la transformation du dichlorosulfure de carbone en un mélange de sulfure et de tétrachlorure de carbone, comme me l'avait donné à entendre M. Delépine.

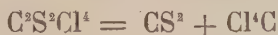
La petite quantité de fer disparue montre bien que ce métal joue simplement un rôle catalytique.

Il est intéressant de noter que le mélange des composés  $CS^2 + Cl^4C$  représente un système plus stable que l'intermédiaire  $S = CCl^3$ . Celui-ci possède donc un supplément d'énergie bien en accord avec la vivacité de ses réactions, comparée à celle du sulfure et surtout du tétrachlorure de carbone. Elle se manifeste entre autres, dans la propre condensation du dichlorosulfure en le dimère dont il va être question.

## CHAPITRE III

### DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DU DIMÈRE DU DICHLOROSULFURE DE CARBONE SOUS L'INFLUENCE DU FER

Comme on pouvait le supposer *à priori*, les produits de décomposition sont les mêmes que ceux isolés dans la destruction du monomère par le fer. Une molécule de dimère fournit une molécule de chacun des deux produits de décomposition.



J'ai étudié l'action du fer décapé et celle du fer rouillé.

*Préparation du dimère.* — On suit les indications de Rathke rapportées dans le premier chapitre.

Deux flacons remplis aux trois quarts de dichlorosulfure de carbone, ont été exposés à la lumière solaire pendant un mois d'hiver de février à mars. La polymérisation était obtenue au bout de ce temps et le fond des flacons était garni, sur une hauteur appréciable, de gros cristaux légèrement jaunâtres. Ces derniers essorés et séchés entre plusieurs feuilles de papier-filtre, sont blanc jaunâtre d'une odeur forte et pénétrante.

Leur point de fusion est 103° au lieu de 116° indiqué par Rathke pour le produit pur.

J'ai lavé une certaine quantité de ces cristaux au chloroforme et les ai fait recristalliser dans le sulfure de carbone. Ainsi

purifiés, les cristaux sont incolores, d'une odeur plus faible et fondent alors à 116-117°.

*Action du fer sur le dimère obtenu.* — Deux matras ont reçu, le premier 20 grammes de dimère et une lame de fer découpée pesant 4 gr. 2853, le deuxième 20 grammes de dimère et une lame de fer rouillé pesant 4 gr. 005. Les deux matras scellés à la lampe, furent portés au bain-marie pour fondre les cristaux et faciliter ainsi le contact avec le fer.

Le premier matras fut chauffé pendant dix-huit heures jusqu'à liquéfaction complète de la masse cristalline, puis abandonné à la température du laboratoire pendant quatre jours.

Le deuxième matras, traité de la même manière, donna au bout de vingt et une heures une portion liquide, avec des cristaux; après vingt-cinq heures la masse totale était liquéfiée. L'action de la chaleur fut cependant continuée, mais le flacon éclata. Cette explosion, à elle seule, eût suffi à démontrer la production d'une vapeur plus expansible, qui ne pouvait être que du sulfure de carbone.

Voici les résultats obtenus dans la distillation du liquide provenant de la première expérience.

*Distillation.* — Le liquide, séparé de la lame de fer, donne les fractions suivantes après deux tours de rectification :

|                        |             |           |                       |
|------------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| 1° de 48° à 55° . . .  | jaunâtre    | 3 grammes |                       |
| 2° de 55° à 58° . . .  | —           | 1         | —                     |
| 3° de 68° à 73° . . .  | —           | 3         | — $D_4^{25} = 1,5007$ |
| 4° de 73° . . . . .    | —           | 1         | —                     |
| 5° de 73° à 140° . . . | jaune foncé | 3         | — $D_4^{23} = 1,5966$ |
| 6° de 140 à 215 . . .  | —           | 7         | — $D_4^{20} = 1,6733$ |

Il reste environ 1 centimètre cube d'une huile de couleur brune.

On a mis en évidence la présence du sulfure de carbone, dans les deux premières fractions, au moyen d'une réaction indiquée par M. Delépine (1) qui consiste à transformer ce composé en thiosulfocarbonate de méthyle, produit fumant abondamment à l'air.

On dissout un peu de soude dans l'alcool méthylique, on ajoute la fraction considérée, on agite, puis on verse dans le mélange quelques gouttes de sulfate de méthyle. Après quelques instants, on reçoit le tout dans l'eau. L'odeur ozonée du thiosulfocarbonate de méthyle  $\text{CH}_3\text{S.C.S. OCH}_3$ , s'exhale en même temps que se forme le nuage blanc caractéristique de l'oxydation de ses vapeurs.

Les fractions 3 et 4 possèdent l'odeur particulière du dichlorosulfure de carbone, la densité est voisine du chiffre indiqué pour le corps pur, mais il faut la considérer comme se rapportant à un mélange de sulfure, chlorosulfure et tétrachlorure, qui ne peut être scindé en partant d'une aussi petite quantité de matière.

Puis la densité de la fraction supérieure augmente, indice de la présence du tétrachlorure de carbone. Elle dépasse même celle du tétrachlorure dans la fraction 6.

La fraction 6 fume à l'air et laisse déposer du soufre quand on la traite par l'eau, indice de la présence du chlorure de soufre, ce que laissait pressentir sa forte densité; celle du chlorure de soufre est 1,71 à 0°.

Le fer avait perdu 4 mgr. 1, soit 1 pour 5.000 parties du dimère.

Afin de contrôler que les résultats obtenus avec le fer rouillé sont identiques, j'ai traité à nouveau 20 grammes de dimère par une lame de fer rouillé pesant 5 gr. 4542; mais, j'ai opéré

1. M. DELÉPINE. *Bull. soc. chim.* [4], t. XXXI, p. 766; 1922.

dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. Le ballon a été chauffé au bain-marie et, après onze heures environ, le tout était liquéfié.

La distillation du liquide donne :

|                                |           |          |                     |
|--------------------------------|-----------|----------|---------------------|
| 1° de 50° à 75° . . .          | 5 grammes | jaunâtre | $D_4^{20} = 1,5010$ |
| 2° de 75° à 78° . . .          | 6         | —        | $D_4^{20} = 1,5962$ |
| 3° de 78° à 90° . . .          | 6         | —        | $D_4^{20} = 1,6818$ |
| 4° Un résidu huileux brunâtre. |           |          |                     |

La 1<sup>re</sup> fraction donne des fumées par la réaction mentionnée précédemment, indiquant la présence de sulfure de carbone.

La perte du fer n'est que 2 mgr. 4. La décomposition du dimère par le fer décapé ou non, donne donc comme celle du monomère, du sulfure et du tétrachlorure de carbone; mais la réaction est moins simple, d'après la formation due-ment constatée de chlorure de soufre. Elle est aussi d'ordre catalytique, si l'on en juge par la faible perte de poids des lames de fer qui l'ont provoquée.

## CHAPITRE IV

### DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DU TÉTRACHLOROSULFURE DE CARBONE SOUS L'INFLUENCE DU FER

M. Delépine (1) a montré que le produit résultant de la chloruration du sulfure de carbone, à 50 ou 60 % de chlore en présence d'un peu d'iode, est transformé profondément par les métaux tels que le fer, le zinc et l'étain. Le fer, en particulier, décapé ou non, y provoque rapidement la séparation du soufre, qui se dépose sous la forme de gros cristaux octaédriques.

Le produit résultant de cette chloruration est constitué par un mélange de sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, chlorure de soufre et tétrachlorosulfure de carbone.

Voici les résultats que M. Delépine m'a communiqués relativement à l'attaque de ce mélange par le fer, mélange que nous désignerons ultérieurement sous le nom de sulfure de carbone chloré.

« Lorsqu'on conserve du sulfure de carbone chloré dans un récipient en fer, les parois de celui-ci sont rapidement tapissées d'énormes cristaux de soufre. Ce phénomène est dû à l'action réciproque du chlorure de soufre et du sulfure de carbone, comme dans la synthèse industrielle. Le fer en est bien l'agent actif.

« En mettant ces deux substances, dans un vase en verre, en

1. Notes de laboratoire non publiées.

présence de lames de fer décapées ou non, il se dépose, en moins de quarante-huit heures, de magnifiques cristaux de soufre transparents. Il ne paraît pas y avoir d'échauffement sensible. Si on répète cette expérience, en conservant le sulfure de carbone chloré dans un flacon de verre, pendant dix-huit jours, on ne note pas de transformation, mais l'introduction de lames de fer y amène, en moins de quarante-huit heures, la formation de cristaux de soufre.

« La réaction est bien d'ordre catalytique, le fer introduit (19 gr. 20) n'avait perdu que 1 centigramme après trois jours, et il y avait plusieurs grammes de soufre déposés. »

*Tétrachlorosulfure de carbone.*— La décomposition du tétrachlorosulfure de carbone par le fer a été étudiée par M. Delépine (1) et voici ses résultats :

« 1<sup>re</sup> EXPÉRIENCE. — Un poids non indiqué de tétrachlorosulfure ayant distillé au-dessus de 130° (le produit pur bouillant à 148°) et composé surtout de  $\text{CSCl}_4$  a été mis en contact avec du fer le 31 juillet 1915. Aux dates ci-après, les densités du liquide étaient les suivantes :

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| 1 <sup>er</sup> août 1915 . . . . . | $D_4^{23} = 1,6925$ |
| 5 août 1915 . . . . .               | $D_4^{22} = 1,6970$ |
| 10 août 1915 . . . . .              | $D_4^{27} = 1,6870$ |
| 26 août 1915 . . . . .              | $D = 1,6925$        |
| 6 septembre 1915 . . . . .          | $D_4^{19} = 1,6785$ |

« Le 5 septembre 1916 il y avait 24 gr. 60 de soufre déposé et le fer avait perdu 5 centigrammes de son poids initial.

« Le liquide distillé passait presque entièrement de 74 à 85°. Il s'était formé du tétrachlorure de carbone et un peu de dichlorosulfure.

« 2<sup>e</sup> EXPÉRIENCE. — 200 grammes de tétrachlorosulfure, passant entre 143 et 150°, ont été mis en contact avec 32 gr. 073 de fer non décapé. La densité initiale du produit qui était 1,685 à 21°, passe successivement aux suivantes après contact avec le fer :

|                   |                                |                          |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 9 août 1915.      | $D_{\frac{1}{4}}^{27} = 1,674$ |                          |
|                   |                                | Résidu par<br>cent. cube |
| 26 août 1915.     | $D_{\frac{1}{4}}^{24} = 1,661$ | 0 gr. 29                 |
| 6 septembre 1915. | $D_{\frac{1}{4}}^{10} = 1,665$ | 0 gr. 34                 |

« Le 6 septembre 1915, le produit lavé montre qu'il s'est formé du chlorure de soufre et la distillation indique qu'il y a 17% de produit passant au-dessous de 100°.

« Un an après, le 5 septembre 1916, tout le produit restant passa presque entièrement de 74 à 85°.

« Le soufre récolté pesait 19 gr. 66 et la perte du fer n'était que de 5 centigrammes. »

J'ai repris et complété les expériences de M. Delépine et étudié l'action du fer décapé et non décapé, sur un échantillon de tétrachlorosulfure rectifié dans le vide, donnant après deux rectifications préalables, les fractions suivantes :

|                          |                |                     |       |            |
|--------------------------|----------------|---------------------|-------|------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction | de 40° à 46°   | sous 12 millimètres | . .   | 10 grammes |
| 2 <sup>e</sup>           | — de 46° à 50° | — 12                | — . . | 71 —       |
| 3 <sup>e</sup>           | — à 50°        | — 16                | — . . | 82 —       |
| 4 <sup>e</sup>           | — de 50° à 60° | — 11                | — . . | 8 —        |

La fraction distillée à 50° sous 16 millimètres a été analysée par combustion avec le mélange carbonate de sodium-permanganate de potassium.

*Analyses.*

1<sup>re</sup> Dosage. — Substance : 0 gr. 4728. Calculé pour  $\text{CSCl}^4$ .  
 $\text{AgCl}$  0 gr. 5678. Chlore % : 74,24 ; 76,34.  
 $\text{So}^4\text{Ba}$  0 gr. 2359. Soufre % : 17,12 ; 17,20.

2<sup>e</sup> Dosage. — Substance : 0 gr. 5433.  
 $\text{So}^4\text{Ba}$  0 gr. 2668. Soufre % : 16,85.  
 Substance : 0 gr. 5094.  
 $\text{AgCl}$  0 gr. 3822. Chlore % : 74,19.

Les chiffres en chlore % donnés par l'analyse, ne correspondant pas au chiffre calculé ; j'ai effectué deux nouveaux dosages, afin de voir si lors de la combustion par le permanganate, une partie du chlore ne passait pas à l'état d'acide chlorique.

A cet effet, j'ai ajouté aux solutions, suivant une méthode due à Carnot (1), un peu de sulfate ferreux acide, qui devait ramener l'acide chlorique possible à l'état de chlorure,



puis, j'ai fait un dosage du chlore total par pesée du chlorure d'argent. J'ai obtenu les résultats suivants :

Substance 0 gr. 5094  $\left\{ \begin{array}{l} 1/4 \text{ AgCl } 0 \text{ gr. } 3856 \text{ soit chlore \% : } 74,88. \\ 1/4 \text{ AgCl } 0 \text{ gr. } 3810 \quad \quad \quad \text{\% : } 74,00. \end{array} \right.$

c'est-à-dire les mêmes résultats que plus haut.

Mon produit avait un léger déficit en chlore, ce qui ne devait d'ailleurs gêner en rien l'étude à laquelle je le destinais.

*Réactions avec le fer.* — Deux flacons, bouchant à l'émeri, ont reçu respectivement l'un 59 gr. 30 de  $\text{CSCl}^4$  et 17 gr. 1764 de fer décapé en lames, l'autre 47 gr. 50 de  $\text{CSCl}^4$  et 9 gr. 926 de

1. A. CARNOT. C. R., t. CXXII, p. 452 ; 1896.

fer rouillé également en lames. Ces flacons ont été abandonnés à la température du laboratoire.

Les deux tableaux suivants, indiquent les densités successives prises aux différentes dates mentionnées et permettent de suivre la décomposition du tétrachlorosulfure de carbone mis en présence du fer décapé ou non.

*1<sup>er</sup> flacon préparé le 18 mars 1920.*

| Dates                         | Densités et températures | Dates            | Densités et températures |
|-------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| 18 mars 1920. .               | 1,6900 à 21°5            | 3 juin 1920. .   | 1,6227 à 21°5            |
| 22 —                          | 1,6121 à 21°             | 9 —              | 1,6261 à 18°5            |
| 27 —                          | 1,6691 à 21°             | 14 —             | 1,6208 à 19°5            |
| 1 <sup>er</sup> avril 1920. . | 1,6653 à 18°             | 18 —             | 1,6189 à 20°5            |
| 7 —                           | 1,6685 à 15°             | 21 —             | 1,6186 à 21°5            |
| 29 —                          | 1,6538 à 14°5            | 26 —             | 1,6119 à 24°             |
| 4 mai 1920. .                 | 1,6548 à 17°             | 5 juillet 1920 . | 1,6107 à 22°             |
| 8 —                           | 1,6560 à 17°             | 10 —             | 1,6103 à 21°5            |
| 12 —                          | 1,6409 à 20°             | 17 —             | 1,6024 à 25°5            |
| 16 —                          | 1,6342 à 19°             | 21 —             | 1,6026 à 25°             |
| 20 —                          | 1,6287 à 20°             | 26 —             | 1,6014 à 25°             |
| 26 —                          | 1,6254 à 22°             | 28 —             | 1,6002 à 25°             |
| 30 —                          | 1,6223 à 21°5            | 5 août 1920. .   | 1,6004 à 24°5            |

Le soufre est apparu le 12 mai, soit après cinquante-six jours. A la fin de l'expérience j'ai pu en récolter 6 gr. 30 sous forme de beaux octaèdres, le fer n'avait perdu que 0 gr. 0185, soit 3 ‰ du chlorosulfure  $\text{CSCl}_4$  employé.

2<sup>e</sup> flacon préparé le 19 mars 1920.

| Dates                        | Densités et températures | Dates           | Densités et températures |
|------------------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| 19 mars 1920. .              | 1,6934 à 20°             | 30 mai 1920. .  | 1,6356 à 21°5            |
| 23 —                         | 1,6746 à 21°             | 3 juin 1920. .  | 1,6299 à 21°5            |
| 27 —                         | 1,6719 à 21°             | 9 —             | 1,6374 à 18°5            |
| 1 <sup>er</sup> avril 1920 . | 1,6653 à 18°             | 14 —            | 1,6319 à 19°5            |
| 7 —                          | 1,6692 à 15°             | 18 —            | 1,6290 à 20°5            |
| 29 —                         | 1,6641 à 14°5            | 21 —            | 1,6215 à 21°5            |
| 4 mai 1920. .                | 1,6646 à 17°             | 26 —            | 1,6162 à 24°             |
| 8 —                          | 1,6470 à 17°             | 5 juillet 1920. | 1,6140 à 22°             |
| 12 —                         | 1,6436 à 20°             | 10 —            | 1,6172 à 21°5            |
| 16 —                         | 1,6416 à 19°             | 17 —            | 1,6091 à 25°5            |
| 20 —                         | 1,6392 à 20°             | 21 —            | 1,6067 à 25°             |
| 26 —                         | 1,6354 à 22°             | 26 —            | 1,6038 à 25°             |

Dans ce deuxième flacon, les cristaux de soufre se sont formés au bout de soixante-dix-sept jours et la récolte a été de 3 gr. 12. Le fer après réaction avait perdu 22 milligrammes, soit 5 ‰.

Ainsi que le montrent les deux tableaux précédents, l'action du fer décapé est plus active que celle du fer rouillé. Dans l'expérience au fer décapé, l'apparition des cristaux de soufre se manifeste au bout de cinquante-six jours de contact, dans celle du fer rouillé, le soufre apparaît après soixante-dix-sept jours. De plus, le poids du soufre recueilli est presque le double dans la première réaction.

Dans les deux cas les pertes des lames de fer sont très faibles.

*Distillation des liquides résiduels.* — Le liquide du premier flacon distillé le 18 août 1920 (soit 56 grammes), donne à la 2<sup>e</sup> rectification, les fractions suivantes :

|                          |                           |           |                  |
|--------------------------|---------------------------|-----------|------------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction | de 75° à 78°              | 23 gr. 80 | jaunâtre.        |
| 2 <sup>e</sup> —         | de 78° à 80°              | 7 gr. 60  | —                |
| 3 <sup>e</sup> —         | de 80° à 130°             | 10 gr. »  | jaune rougeâtre. |
| 4 <sup>e</sup> —         | de 130° à 137°            | 6 gr. 50  | —                |
| 5 <sup>e</sup> —         | un résidu faible huileux. |           |                  |

Les deux premières fractions, distillées à nouveau, fournirent 18 gr. 50 de tétrachlorure de carbone passant à 77-78° et de densité 1,5838 à 18°.

La 4<sup>e</sup> fraction donna un léger dépôt de soufre par addition d'eau.

Le liquide du deuxième flacon, 40 grammes environ, donna après trois tours de rectification les fractions suivantes :

|                          |                           |           |                  |                          |
|--------------------------|---------------------------|-----------|------------------|--------------------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction | de 75° à 77°              | 9 grammes | jaunâtre         | } $D_{18}^{25} = 1,5820$ |
| 2 <sup>e</sup> —         | de 77° à 78°              | 10 —      | —                |                          |
| 3 <sup>e</sup> —         | de 78° à 80°              | 2 —       | jaune rougeâtre. |                          |
| 4 <sup>e</sup> —         | de 80° à 130°             | 1 —       | —                |                          |
| 5 <sup>e</sup> —         | de 130° à 135°            | 1 —       | —                |                          |
| 6 <sup>e</sup> —         | un résidu faible huileux. |           |                  |                          |

La fraction de 130-135° était constituée par du chlorure de soufre. Elle était jaune rougeâtre, à odeur piquante et se décomposait à l'humidité de l'air en donnant du soufre.

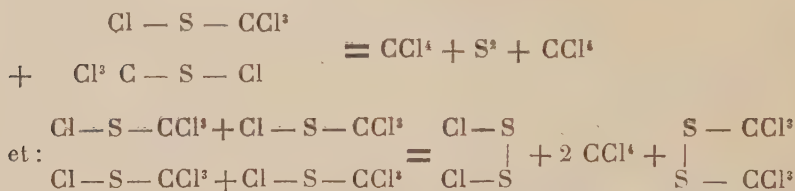
En serrant davantage le fractionnement des deux premières portions, on a obtenu un liquide faiblement coloré par l'iode (iode provenant de la préparation du tétrachlorosulfure). Ce liquide agité avec un peu de mercure et redistillé, a permis de recueillir 15 grammes de tétrachlorure de carbone passant exactement à 78°. Sa densité à 18° était 1,5860.

CONCLUSION. — Ainsi que M. Delépine l'avait observé, la caractéristique de la décomposition est bien l'équation :



mais elle n'est pas exclusive puisque l'on observe la formation de chlorure de soufre. Il reste toujours quelques produits de queue dans lesquels il y a lieu de penser qu'il existe du bisulfure de trichlorométhyle.

On aurait principalement les deux réactions :



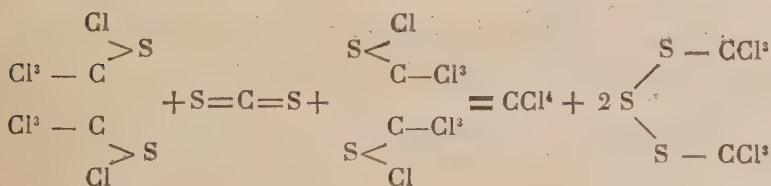
Enfin, on a vu que l'oxyde ferrique n'avait pas de rôle spécial.

## CHAPITRE V

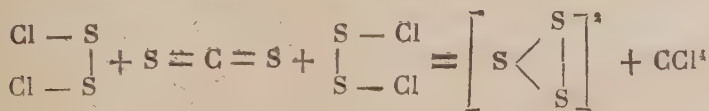
### ACTION DU FER SUR UN MÉLANGE DE SULFURE DE CARBONE ET DE TÉTRACHLOROSULFURE DE CARBONE

Afin d'obtenir du trisulfure de trichlorométhyle en quantité suffisante pour étudier ultérieurement l'action du fer sur ce produit, j'ai répété une réaction de M. Delépine (1), qui consiste à traiter par du fer décapé ou non, un mélange de sulfure de carbone et de tétrachlorosulfure en proportions convenables.

La réaction qui est aussi d'ordre catalytique est la suivante :



Cette équation montre que le tétrachlorosulfure de carbone peut être assimilé à une sorte de chlorure de soufre, en la comparant à celle qui suit :



1. Notes de laboratoire non publiées.

J'ai étudié en détail l'action catalytique du fer décapé et celle du fer rouillé et établi, comme dans le chapitre précédent, des tableaux comparatifs avec les densités successives des mélanges, permettant de plus, de suivre la marche de la formation du trisulfure de trichlorométhyle.

Quatre flacons ont reçu respectivement les substances suivantes :

|                        |   |                          |             |
|------------------------|---|--------------------------|-------------|
| 1 <sup>er</sup> flacon | { | sulfure de carbone . . . | 20 grammes  |
|                        |   | tétrachlorosulfure . . . | 54 —        |
|                        |   | fer décapé. . . . .      | 4 gr. 2146  |
| 2 <sup>e</sup> flacon  | { | sulfure de carbone . . . | 20 grammes  |
|                        |   | tétrachlorosulfure . . . | 54 —        |
|                        |   | fer décapé. . . . .      | 4 gr. 5562  |
| 3 <sup>e</sup> flacon  | { | sulfure de carbone . . . | 40 grammes  |
|                        |   | tétrachlorosulfure . . . | 108 gr. 90  |
|                        |   | fer rouillé. . . . .     | 10 gr. 4375 |
| 4 <sup>e</sup> flacon  | { | sulfure de carbone . . . | 40 grammes  |
|                        |   | tétrachlorosulfure . . . | 108 gr. 60  |
|                        |   | fer décapé. . . . .      | 9 gr. 4535  |

Voici d'autre part les densités initiales des mélanges avant l'addition des lames de fer :

|                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1 <sup>er</sup> flacon. . . . . | Densité : 1,5580 à 18°5 |
| 2 <sup>e</sup> — . . . . .      | — 1,5520 à 18°5         |
| 3 <sup>e</sup> — . . . . .      | — 1,5523 à 19°          |
| 4 <sup>e</sup> — . . . . .      | — 1,5514 à 19°          |

Ces quatre flacons, bien bouchés, ont été abandonnés à la température du laboratoire pendant la durée des expériences.

Le sulfure de carbone employé distillait de 47°5 à 48°. Le distillat était légèrement coloré par de l'iode qui fut éliminé au moyen de mercure.

Les tableaux suivants indiquent les densités successives des liquides contenus dans chaque flacon, ils mentionnent égale-

ment les résidus d'évaporation à 100° au bain-marie, sur 1 centimètre cube de liquide.

Ces résidus correspondent à la proportion de trisulfure de trichlorométhyle formé. Au fur et à mesure de leur obtention, ils ont été récoltés et conservés en flacon bien bouché en vue d'une purification ultérieure.

• 1<sup>er</sup> TABLEAU. — *Flacon n° 1.*

| Dates           | Résidus<br>sur 1 c. c. | Densités et<br>températures | Dates    | Résidus<br>sur 1 c. c. | Densités et<br>températures |
|-----------------|------------------------|-----------------------------|----------|------------------------|-----------------------------|
| 5 février 1920. |                        | 1,5580 à 18°5               | 16 mars. | 0,3907                 | 1,6006 à 18°5               |
| 7 —             | Pas de résidu          |                             | 20 —     | 0,5905                 | 1,6111 à 21°5               |
| 10 —            | —                      |                             | 25 —     | 0,6845                 | 1,6184 à 22°                |
| 13 —            | —                      |                             | 31 —     | 0,7261                 | 1,6190 à 23°                |
| 16 —            | Résidu<br>peu sensible |                             | 7 avril. | 0,7214                 | 1,6197 à 15°                |
| 20 —            | —                      |                             | 19 —     | 0,6262                 | 1,6180 à 17°                |
| 24 —            | —                      |                             | 20 —     | 0,3486                 | 1,6412 à 14°5               |
| 8 mars 1920 .   | 0,3067                 | 1,6016 à 18°5               | 7 mai .  | Distillation           |                             |

2<sup>e</sup> TABLEAU. — *Flacon n° 2.*

| Dates           | Résidus<br>sur 1 c. c. | Densités et<br>températures | Dates    | Résidus<br>sur 1 c. c. | Densités et<br>températures |
|-----------------|------------------------|-----------------------------|----------|------------------------|-----------------------------|
| 5 février 1920. |                        | 1,5520 à 18°5               | 16 mars  |                        |                             |
| 7 —             | Pas de résidu          |                             | 23 —     |                        | 1,5473 à 21°5               |
| 10 —            | —                      |                             | 27 —     | 0,4264                 | 1,6013 à 21°                |
| 13 —            | —                      |                             | 31 —     | 0,4644                 | 1,6194 à 23°                |
| 16 —            | Résidu faible          |                             | 7 avril. | 0,6773                 | 1,6190 à 15°                |
| 20 —            | —                      |                             | 19 —     | 0,4760                 | 1,6195 à 17°                |
| 24 —            | —                      |                             | 29 —     | 0,2300                 | 1,6402 à 14°5               |
| 8 mars. . .     | —                      |                             | 7 mai .  | Distillation           |                             |

3° TABLEAU. — *Flacon n° 3.*

| Dates          | Résidus<br>sur 1 c. c. | Densités et<br>températures | Dates     | Résidus<br>sur 1 c. c. | Densités et<br>températures |
|----------------|------------------------|-----------------------------|-----------|------------------------|-----------------------------|
| 17 mars 1920 . |                        | 1,5523 à 19°                | 19 avril. | 0,3595                 | 1,6158 à 17°                |
| 20 —           | 0,2503                 | 1,6014 à 21°5               | 28 —      | 0,3311                 | 1,6146 à 15°                |
| 25 —           | 0,2880                 | 1,6114 à 21°5               | 4 mai .   | 0,3295                 | 1,6139 à 17°                |
| 30 —           | 0,3680                 | 1,6114 à 23°                | 7 —       | Distillation           |                             |
| 5 avril . . .  | 0,6584                 | 1,6102 à 15°                |           |                        |                             |

4° TABLEAU. — *Flacon n° 4.*

| Dates          | Résidus<br>sur 1 c. c. | Densités et<br>températures | Dates     | Résidus<br>sur 1 c. c. | Densités et<br>températures |
|----------------|------------------------|-----------------------------|-----------|------------------------|-----------------------------|
| 17 mars 1920 . |                        | 1,5514 à 19°                | 28 avril. | 0,4654                 | 1,6145 à 15°                |
| 22 —           | 0,1160                 | 1,5617 à 21°5               | 4 mai .   | 0,5330                 | 1,6190 à 17°                |
| 26 —           | 0,1622                 | 1,5681 à 22°5               | 8 —       | 0,5921                 | 1,6192 à 17°                |
| 31 —           | 0,2985                 | 1,5777 à 23°                | 12 —      | 0,5130                 | 1,6167 à 20°                |
| 5 avril 1920 . | 0,4372                 | 1,5996 à 15°                | 15 —      | Distillation           |                             |
| 19 —           | 0,4335                 | 1,6042 à 17°                |           |                        |                             |

*Distillation des liquides.* — Le fractionnement des liquides contenus dans les trois premiers flacons, soit 130 grammes, permet d'isoler les portions suivantes :

|                          |                                                        |              |            |            |
|--------------------------|--------------------------------------------------------|--------------|------------|------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction | avant 55°                                              | jaune pâle   | 19 grammes | D = 1,3144 |
| 2 <sup>e</sup> —         | de 55° à 70°                                           | —            | 27 —       | D = 1,3741 |
| 3 <sup>e</sup> —         | de 65° à 75°                                           | —            | 29 —       | D = 1,3995 |
| 4 <sup>e</sup> —         | de 75° à 84°                                           | —            | 21 —       | D = 1,4973 |
| 5 <sup>e</sup> —         | de 84° à 142°                                          | jaune orangé | 23 —       | D = 1,6228 |
| 6 <sup>e</sup> —         | de 142° à 147°                                         | —            | 63 —       | D = 1,6806 |
| 7 <sup>e</sup> —         | un résidu huileux de couleur brune 20 grammes environ. |              |            |            |

Les fractions passées au-dessus de 84° étaient jaune orangé, à odeur piquante.

Le liquide du 4<sup>e</sup> flacon distillé séparément, soit 129 grammes, donna les fractions suivantes :

|                          |                                    |              |            |             |
|--------------------------|------------------------------------|--------------|------------|-------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction | avant 60°                          | jaune pâle   | 22 grammes | D = 1,3180  |
| 2 <sup>e</sup> —         | de 60° à 70°                       | —            | 12 —       | D = 1,3638  |
| 3 <sup>e</sup> —         | de 70° à 85°                       | —            | 22 —       | D = 1,5213  |
| 4 <sup>e</sup> —         | de 85° à 123°                      | jaune orangé | 25 —       | D = 1,7055  |
| 5 <sup>e</sup> —         | de 123° à 130°                     | —            | 30 —       | D = 1,7072  |
| 6 <sup>e</sup> —         | un résidu huileux de couleur brune |              |            | 16 grammes. |

Toutes les fractions passées avant 85° dans les distillations précédentes, fractionnées à nouveau, permettent d'isoler environ 12 grammes de liquide incolore, à odeur de tétrachlorure de carbone et passant entièrement à 78°. La densité de ce liquide était 1,60 à 19°. Pertes des lames de fer :

|                               |       |                           |                    |
|-------------------------------|-------|---------------------------|--------------------|
| Fer du 1 <sup>er</sup> flacon | . . . | 0 gr. 0226, soit 0,0003   | du mélange initial |
| — 2 <sup>e</sup> —            |       | 0 gr. 0192, soit 0,00025  | —                  |
| — 3 <sup>e</sup> —            |       | 0 gr. 0528, soit 0,00035  | —                  |
| — 4 <sup>e</sup> —            |       | 0 gr. 0111, soit 0,000073 | —                  |

Ces pertes sont très minimes et montrent bien le rôle catalytique du fer dans les réactions précédentes.

*Poids du trisulfure de trichlorométhyle récolté.* — Tous les résidus d'évaporation à 100° obtenus dans les expériences ci-dessus, donnèrent après cristallisation dans l'alcool à 95°, 8 gr. 60 de produit fondant à 57°5. Rathke (1) indique dans son mémoire 57°4.

Le rendement en cristaux a été faible, parce que j'ai dû laisser l'évaporation durer trop longtemps et que le trisulfure de trichlorométhyle s'est lui-même décomposé, comme on le démontre dans le chapitre suivant. Il était accompagné de produits huileux vraisemblablement constitués par du disulfure de trichlorométhyle.

1. B. RATHKE. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVII, p. 209 ; 1873.

## CHAPITRE VI

### DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DU TRISULFURE DE TRICHLOROMÉTHYLE SOUS L'INFLUENCE DU FER

Cette décomposition n'a pas été étudiée jusqu'ici. J'ai utilisé le trisulfure de trichlorométhyle obtenu dans l'action catalytique du fer sur le mélange de sulfure et de tétrachlorure de carbone ; réaction faisant l'objet du précédent chapitre et un échantillon déjà préparé par M. Delépine, m'a permis de réunir une plus grande quantité de produit pour les expériences qui vont suivre.

J'ai opéré à chaud, au bain-marie, les réactions avec le fer, pour fondre les cristaux de trisulfure de trichlorométhyle et faciliter le contact avec le métal.

Une première expérience d'essai a été effectuée sur 4 grammes de trisulfure de trichlorométhyle et une lame de fer, décapée, pesant 3 gr. 3754. Le tout chauffé une dizaine d'heures, au bain-marie, dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant, a donné finalement un liquide jaune, peu coloré, à odeur de chlorure de soufre et qui passa dans une première distillation presque entièrement à 80°.

Une deuxième distillation permit de séparer une fraction avant 78° une 2<sup>e</sup> à 78° et un résidu très faible à odeur piquante. La fraction passée à 78° était vraisemblablement du tétrachlo-

rure de carbone. La petite quantité recueillie n'a pas permis d'en prendre la densité.

Le fer lavé à l'alcool et séché avait perdu 8 milligr. 4, soit 0,0021 du trisulfure mis en jeu.

L'expérience suivante opérée en tube scellé est plus concluante.

Un tube scellé ayant reçu 10 grammes de trisulfure de trichlorométhyle et une lame de fer décapée pesant 3 gr. 3677, fut maintenue au bain-marie bouillant pendant douze heures. Ce temps avait suffi pour produire la liquéfaction des cristaux et l'apparition ultérieure du soufre octaédrique sur les parois du tube.

A l'ouverture du tube, on sépara 8 grammes de liquide et la récolte en soufre avait atteint 1 gr. 20.

Les cristaux de soufre essorés, puis recristallisés dans le sulfure de carbone pesaient finalement 1 gr. 015.

Les 8 grammes de liquide donnèrent après deux rectifications, les fractions suivantes :

|                 |                            |                    |
|-----------------|----------------------------|--------------------|
| 1 <sup>re</sup> | fraction avant 75° . . . . | liquide peu coloré |
| 2 <sup>e</sup>  | — de 75 à 80° . . . .      | —                  |
| 3 <sup>e</sup>  | — de 80 à 120° . . . .     | jaunâtre           |
| 4 <sup>e</sup>  | — de 120 à 137° . . . .    | —                  |
| 5 <sup>e</sup>  | — un résidu faible.        |                    |

Les deux premières fractions reprises à nouveau, donnèrent 2 grammes de liquide passant de 75 à 78° très peu coloré et à odeur de tétrachlorure de carbone. La densité prise à 23° avait pour valeur 1,5720.

La fraction 120-137° semblait être constituée par du chlorure de soufre. L'addition d'eau la décomposait en donnant un dépôt de soufre. Son odeur piquante et désagréable rappelait d'ailleurs celle de ce produit.

CONCLUSION. — Le fer provoque la destruction du trisulfure de trichlorométhyle en tétrachlorure de carbone, chlorure de soufre et soufre.

La décomposition est d'ordre catalytique, le fer mis en jeu n'ayant perdu que 0 gr. 0121 de son poids initial, soit environ 1/1000.

Elle se manifesterait suivant l'équation :



Le sulfure de carbone n'a pas été, malheureusement, caractérisé dans la portion passant avant 75° ; il est probable d'ailleurs, que si l'on avait chauffé plus longtemps, on eût fait disparaître le chlorure de soufre, par réaction ultérieure avec le sulfure de carbone.

## CHAPITRE VII

### DESTRUCTION CATALYTIQUE D'UN PRODUIT DE QUEUE PROVENANT DE LA RECTIFICATION D'UN TETRACHLOROSULFURE DE CARBONE

Dans le but d'étudier la décomposition du disulfure de trichlorométhyle par le fer, j'ai essayé d'obtenir ce chlorosulfure en suivant la réaction indiquée par Klason (1) et décrite dans le sixième paragraphe du chapitre premier.



Rathke (2) qui avait déjà tenté cette réaction, était arrivé à des résultats différents.

Il constata que l'addition de poudre d'argent au tétrachlorosulfure de carbone, provoque presque immédiatement un échauffement intense, et que la poudre d'argent en excès peut être portée au rouge, alors que Klason indique qu'il n'y a pour ainsi dire pas de dégagement de chaleur.

De plus, Klason a obtenu dans cette réaction le disulfure de trichlorométhyle et Rathke le dichlorosulfure de carbone.

D'après Rathke, le tétrachlorosulfure de carbone serait réduit par la poudre d'argent en dichlorosulfure :



1. P. KLASON. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XX, p. 2380 ; 1877.

2. B. RATHKE. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXVII, p. 204 ; 1873.

L'essai que j'ai tenté n'a pas conduit à un résultat définitif. Voici mes expériences :

25 grammes de tétrachlorosulfure de carbone, ayant distillé dans le vide à 46° sous 16 millimètres, furent additionnés peu à peu de poudre d'argent bien desséchée préalablement à l'étuve.

La poudre d'argent avait été obtenue en plongeant des lames de zinc dans une solution au dixième d'azotate d'argent.

Dès les premières additions de la poudre, la réaction s'amorça très vive. Il se produisit un échauffement intense et rapide. La réaction terminée le tout était pris en masse.

Le contenu du ballon fut épuisé par l'éther sulfurique et la solution éthérée provenant de cet épuisement, distillée au bain-marie. L'éther se sépara incolore, laissant comme résidu un liquide huileux, jaune, à odeur de tétrachlorosulfure. Distillé dans le vide cette huile ne donna qu'une seule fraction sous 22 millimètres de 40° à 55°.

La fraction recueillie était vraisemblablement du  $\text{CSCl}_4$ . Il restait finalement, dans le ballon distillatoire, une huile très épaisse presque solide et brunâtre.

Un deuxième essai, opéré dans les mêmes conditions, conduisit au même résultat.

J'ai donc abandonné la préparation du disulfure de trichlorométhyle par ce procédé et essayé de le séparer par distillation, de résidus provenant de la préparation d'un tétrachlorosulfure de carbone, résidu qui sont censés en contenir.

A cet effet, j'ai distillé dans le vide le produit ayant déjà passé au-dessus de 150° sous 50 millimètres et provenant de la purification d'un tétrachlorosulfure de carbone, produit constitué par une huile brune épaisse, peu odorante, dans laquelle baignait une masse cristallisée.

L'huile séparée des cristaux par un essorage à la trompe, donna à la distillation dans le vide les fractions suivantes :

|                             |                                                  |        |
|-----------------------------|--------------------------------------------------|--------|
| 1 <sup>re</sup> fraction de | 50° à 122° sous 20 m/m, liquide jaune rougeâtre. | 16 gr. |
| 2 <sup>e</sup> —            | de 100° à 130° — 36 m/m, —                       | 5 gr.  |
| 3 <sup>e</sup> —            | de 130° à 150° — 20 m/m, liquide jaune orangé.   | 26 gr. |
| 4 <sup>e</sup> —            | de 150° à 154° — 26 m/m, —                       | 56 gr. |
| 5 <sup>e</sup> —            | de 154° à 160° — 26 m/m, —                       | 16 gr. |
| 6 <sup>e</sup> —            | résidu constitué par du soufre mou.              |        |

La 4<sup>e</sup> fraction passée de 150 à 154 avait pour densité à 25°, 1,7268. Elle donna à l'analyse les résultats suivants :

1<sup>o</sup> *Analyse*. — Substance 0,5036, combustion avec le mélange carbonate de sodium, permanganate de potassium.

SO<sup>4</sup>Ba 0,5220. Trouvé S % 33,42. Calculé pour C<sup>2</sup>S<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>

AgCl 0,5023. Trouvé Cl % 61,37.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{S \% } 11,895 \\ \text{Cl \% } 79,182 \end{array} \right.$

2<sup>o</sup> *Dosage*. — Substance 0,6133.

SO<sup>4</sup>Ba 0,6208. Trouvé S % 34,71.

AgCl 0,6036. Trouvé Cl % 61,04.

La 4<sup>e</sup> fraction, soit 56 grammes, a été mise dans un matras scellé avec 4 gr. 3096 de fer découpé en lames.

Les 3 premières fractions réunies avec la 5<sup>e</sup> ont été mises, de même, dans un deuxième matras également scellé avec 7 gr. 0791 de fer décapé. Le tout fut conservé à l'étuve à 37° pendant un mois et demi. Après ce séjour, les liquides avaient nettement pâli et le deuxième matras présentait un dépôt d'énormes cristaux de soufre octaédriques.

*Distillation*. — *Premier matras* (ayant reçu la 4<sup>e</sup> fraction). — A l'ouverture on remarqua une légère pression de gaz qui provoqua une petite explosion dès que le trait de lime fut tracé sur le col du matras.

Le liquide pesait 34 grammes, il donna :

|                          |                                        |                              |
|--------------------------|----------------------------------------|------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction | 55° à 72°, jaune légèrement rougeâtre. | 2 grammes                    |
| 2 <sup>e</sup> —         | 72° à 120°, jaune rougeâtre . . . . .  | 3 —                          |
| 3 <sup>e</sup> —         | 120° à 138°, — . . . . .               | 5 —                          |
| 4 <sup>e</sup> —         | 138° à 155°, — . . . . .               | 16 gr. $D_4^{21.5} = 1,7029$ |
| 5 <sup>e</sup> —         | 155° à 165°, rougeâtre . . . . .       | 24 gr. $D_4^{21.5} = 1,6728$ |
| 6 <sup>e</sup> —         | résidu faible brunâtre.                |                              |

La 1<sup>re</sup> et la 2<sup>e</sup> fraction donnèrent des fumées avec la réaction de M. Delépine, indiquant la présence de sulfure de carbone ; mais la réaction fut moins nette avec la fraction 2. Les autres fractions ne donnèrent rien.

Les fractions 3, 4 et 5 traitées par l'eau ne fournirent point de dépôt de soufre (absence de chlorure de soufre).

La fraction 4 passée, de 138 à 155, ayant pour densité 1,7029 à 21°5, semblait être du tétrachlorosulfure de carbone.

Les lames de fer n'avaient perdu que 4 mgr. 5, soit 0,00008 du liquide employé.

*Deuxième matras.* — On constata de même que précédemment une forte pression intérieure à l'ouverture.

Le liquide, soit 36 grammes, séparé des cristaux de soufre, donna les fractions suivantes :

|                          |                    |                               |            |
|--------------------------|--------------------|-------------------------------|------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction | 70-75°             | liquide jaune orangé. . . . . | 11 grammes |
| 2 <sup>e</sup> —         | 75-80°             | liquide plus pâle . . . . .   | 10 —       |
| 3 <sup>e</sup> —         | 80 à 85°           | — jaune pâle. . . . .         | 7 —        |
| 4 <sup>e</sup> —         | 85 à 134°          | — — . . . . .                 | 7 —        |
| 5 <sup>e</sup> —         | résidu très faible | 1/2 c. c., liquide brunâtre.  |            |

Les deux premières fractions donnèrent des fumées avec la réaction de M. Delépine (essai sur 1 goutte).

Un deuxième fractionnement des 3 premières fractions passées de 70 à 85° permit d'isoler :

1<sup>o</sup> De 70-75°, liquide très peu coloré 10 grammes.  $D_4^{28} = 1.4900$ .

2<sup>o</sup> De 75 à 80°, liquide coloré en rose pâle par l'iode 8 grammes.  $D_4^{28} = 1.5340$ .

3° De 80 à 85°, liquide jaunâtre 9 grammes.  $D_4^{25} = 1.6214$ .

La recherche du sulfure de carbone fut encore positive dans les deux premières fractions de cette deuxième rectification : La perte du fer était de 0 gr. 0639 soit 0,0017 du liquide initial.

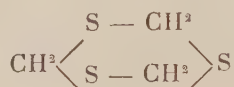
Le soufre récolté, mis à cristalliser dans le sulfure de carbone, donna 10 gr. 60 de beaux cristaux octaédriques.

CONCLUSION. — Ces décompositions par le fer sont aussi d'ordre catalytique, et donnent comme produits résiduels du sulfure de carbone, du tétrachlorure de carbone et du soufre.

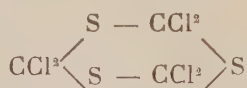
## CHAPITRE VIII

### ACTION DU CHLORE SUR LE TRISULFURE DE TRIMÉTHYLÈNE

On sait que le sulfure de méthylène monomère  $\text{CH}_2\text{S}$ , n'existe pas : quand on cherche à le produire, il se trimérise et se transforme en trisulfure de triméthylène :



On pouvait se demander si ce corps ne se chlorurerait pas pour donner la combinaison :



qui eût été un trimère du chlorosulfure de carbone.

Ce trimère aurait pu être transformé en monomère, et comparé au polymère connu que l'on considère comme dimère. Au moment où je faisais ces expériences, une publication de Bloch et Höhn (1) est parue non pas relative à l'action du chlore, mais à celle du chlorure de soufre. Cette réaction aurait lieu suivant l'équation :



et aboutirait à la formation du sulfure de méthylène dichloré.

1. I. BLOCH et F. HÖHN. *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. LV, p. 53 ; 1922.

J'ai repris l'expérience avec le chlore même. Les résultats obtenus m'ont permis d'isoler un composé différent, voici les opérations effectuées :

Dans un ballon de grande capacité, on a placé 80 grammes de sulfure de méthylène et fait passer lentement un courant de chlore, desséché sur l'acide sulfurique. Le sulfure de méthylène étant solide, le tube abducteur amenant le chlore, fut placé à quelques centimètres au-dessus du produit et la liquéfaction obtenue, on le fit plonger dans le liquide jusqu'à absorption aussi complète que possible. Un flacon contenant de l'eau avait été disposé après le ballon à réaction et le chlore en excès recueilli sur la soude diluée, que contenait un deuxième flacon.

L'absorption du chlore terminée, ce qui demanda plusieurs heures, le liquide résiduel pesait 174 grammes. Il était de couleur jaune brunâtre, à odeur forte et piquante de chlorure de soufre. Le fond du ballon retenait quelques croûtes de sulfure de méthylène non attaquées par le chlore.

Le liquide distillé dans le vide, donna les fractions suivantes dans un premier tour :

|                 |          |                              |               |        |                 |
|-----------------|----------|------------------------------|---------------|--------|-----------------|
| 1 <sup>re</sup> | fraction | sous 55 millimètres          | de 43° à 55°. | 28 gr. | jaune rougeâtre |
| 2 <sup>e</sup>  | —        | 30                           | — 50° à 55°.  | 26 gr. | jaune orangé    |
| 3 <sup>e</sup>  | —        | 30                           | — 55° à 65°.  | 20 gr. | —               |
| 4 <sup>e</sup>  | —        | 30                           | — 65° à 80°.  | 21 gr. | —               |
| 5 <sup>e</sup>  | —        | 27                           | — 80° à 90°.  | 48 gr. | —               |
| 6 <sup>e</sup>  | —        | 27                           | — 90° à 95°.  | 4 gr.  | —               |
| 7 <sup>e</sup>  | —        | un résidu brunâtre . . . . . |               |        | 5 gr.           |

Les 3 dernières fractions passées entre 65 et 95° donnent à nouveau :

|                 |          |                                            |                       |        |       |
|-----------------|----------|--------------------------------------------|-----------------------|--------|-------|
| 1 <sup>re</sup> | fraction | sous 25 millimètres                        | 45° à 80° . . . . .   | 14 gr. | jaune |
| 2 <sup>e</sup>  | —        | 24                                         | — 75° à 85° . . . . . | 46 gr. | —     |
| 3 <sup>e</sup>  | —        | 24                                         | — 85° à 90° . . . . . | 12 gr. | —     |
| 4 <sup>e</sup>  | —        | sur résidu de 1 c. c. environ jaune foncé. |                       |        |       |

Les 3 premières fractions séparées dans la première distillation contenaient du chlorure de soufre, ainsi que le montre l'addition d'eau à quelques gouttes des liquides, ce qui provoque l'apparition d'un abondant dépôt de soufre. Ces fractions réunies et agitées avec de l'eau, dans le but d'éliminer le chlorure de soufre, furent reprises par l'éther. La liqueur éthérée, filtrée, desséchée au moyen du sulfate de sodium anhydre, fut ensuite distillée au bain-marie pour séparer l'éther. On obtint ainsi 30 grammes de liquide jaune foncé qui, repris dans le vide, se fractionna comme suit :

|                                                 |                |       |
|-------------------------------------------------|----------------|-------|
| 1 <sup>re</sup> fraction sous 22 millimètres de | 83° à 96°      | jaune |
| 2 <sup>e</sup> — — — 22 —                       | de 96° à 118°  | —     |
| 3 <sup>e</sup> — — — 22 —                       | de 118° à 120° | —     |

Enfin, dans un dernier fractionnement de tous les liquides obtenus précédemment entre 75° et 96°, on sépara :

|                                                 |                      |             |
|-------------------------------------------------|----------------------|-------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction sous 22 millimètres de | 70° à 75° . . . .    | 2 gr. jaune |
| 2 <sup>e</sup> — — — 22 —                       | de 75° à 85° . . . . | 5 gr. —     |
| 3 <sup>e</sup> — — — 23 —                       | de 85° à 90° . . . . | 5 gr. —     |
| 4 <sup>e</sup> — — — 24 —                       | de 88° à 90° . . . . | 24 gr. —    |
| 5 <sup>e</sup> — — — 24 —                       | de 90° à 92° . . . . | 4 gr. —     |

Le chlorure de soufre, difficile à éliminer, existait encore dans les 3 premières fractions. J'ai réuni à nouveau ces fractions et détruit le chlorure de soufre par l'eau, puis repris le tout par l'éther, séparé la liqueur éthérée, desséchée celle-ci au moyen du sulfate de sodium anhydre, et opéré une dernière distillation dans le vide après élimination de l'éther au bain-marie.

|                                                 |                 |                                                                     |
|-------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> fraction sous 29 millimètres de | 70° à 75°.      | { quelques c. c. de liquide<br>jaunâtre retenant un<br>peu d'éther. |
| 2 <sup>e</sup> — — — 29 —                       | de 75° à 85°.   |                                                                     |
| 3 <sup>e</sup> — — — 29 —                       | de 85° à 86°.   | 8 gr. — $D_4^{24} = 1,6374$                                         |
| 4 <sup>e</sup> — — — 29 —                       | de 86° à 87°5.  | 6 gr. —                                                             |
| 5 <sup>e</sup> — — — 29 —                       | de 87°5 à 110°. | 5 gr. —                                                             |

*Analyse de la fraction passée de 85° à 86°.* — Par combustion avec le mélange carbonate de sodium et permanganate de potassium.

1<sup>re</sup> *dosage.* — Substance 0 gr. 4014.

AgCl 0,4240. Cl % = 65,27.

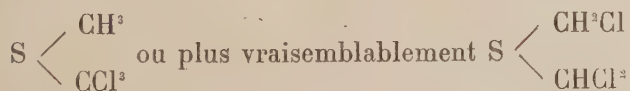
SO<sup>4</sup>Ba 0,2280. S % = 19,48.

2<sup>e</sup> *dosage.* — Substance 0 gr. 3366.

AgCl 0,3540. Cl % = 64,99.

SO<sup>4</sup>Ba 0,1913. S % = 19,49.

Le corps obtenu serait un des isomères de constitutions suivantes :



pour lesquels on calcule :

Cl % : 64,34 et S % : 19,33



## CONCLUSIONS

Les résultats de ce modeste travail sont des plus nets. Conformément aux prévisions, le fer joue un rôle catalytique indéniable dans tous les systèmes qui contiennent le soufre et le chlore, combinés à un atome de carbone isolé.

Les pertes du fer ne dépassent guère le millième des matériaux mis en œuvre et restent fort souvent bien au-dessous. La tendance de la transformation est de répartir tout le soufre ou tout le chlore sur un atome de carbone, pour atteindre le sulfure ou le tétrachlorure de carbone, et ce dernier de préférence au premier, quand une seule répartition est possible ; éventuellement du soufre se sépare ou se reporte sur une partie des molécules carbonées, non encore transformées.

1° Le dichlorosulfure de carbone se change en sulfure et tétrachlorure de carbone :

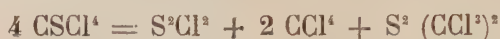


2° Le dimère du dichlorosulfure,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$ , se transforme partiellement, comme le monomère (mais, en outre, il se produit du chlorure de soufre et des substances qui n'ont pas été déterminées).

3° Le tétrachlorosulfure de carbone  $\text{CSCl}_4$ , se résout principalement en tétrachlorure et soufre octaédrique



mais il se produit très vraisemblablement du disulfure de trichlorométhyle et du chlorure de soufre :



4° Le trisulfure de trichlorométhyle  $\text{S}^3 (\text{CCl}^3)^3$ , donne nettement, du tétrachlorure de carbone, du chlorure de soufre et du soufre.

5° Des liquides mal définis, provenant de queues de distillations, contenant du chlore et du soufre, n'ont pas échappé non plus à ces transformations ; ils ont pu être résolus finalement en sulfure, tétrachlorure de carbone et soufre.

6° Cette action du fer a même permis de réaliser la synthèse du trisulfure de trichlorométhyle par action réciproque du sulfure de carbone sur le tétrachlorosulfure ; il est certain qu'une action prolongée ne laisserait pas percevoir ce stade.

7° Enfin, j'ai tenté une préparation du chlorosulfure de carbone par action du chlore sur le trisulfure de triméthylène (trithioformaldéhyde) : je n'y ai pas réussi, mais j'ai obtenu un composé que je considère comme un sulfure de méthyle trichloré,  $\text{S} (\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}^3)$ .

---

Vu, bon à imprimer :  
*Le Président de la Thèse*

DELEPINE

Vu :  
*Le Doyen de la Faculté*

RADAIS

Vu et permis d'imprimer :  
*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

P. APPELL

---

MAYENNE IMPRIMERIE FLOCH

---





